

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-216786

(43)Date of publication of application : 02.08.2002

(51)Int.Cl.

H01M 8/02

H01M 8/10

(21)Application number : 2001-014426

(71)Applicant : HITACHI LTD

HITACHI METALS LTD

(22)Date of filing : 23.01.2001

(72)Inventor : KONO KAZUSHIGE

KAMO YUICHI

YAMAUCHI HIROSHI

YOSHIKAWA MASANORI

SAITO YUKIO

UEHARA TOSHIHIRO

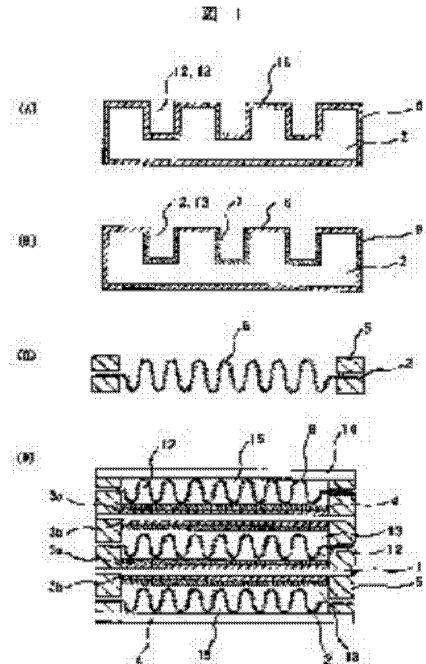
CHIBA YOSHITAKA

## (54) SOLID POLYMER FUEL CELL

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a solid polymer fuel cell applicable to a low environmental load power supply using a separator superior in conductivity and anticorrosiveness formed mainly of a low-cost metal plate material.

**SOLUTION:** The solid polymer fuel cell comprises electrodes and gas diffusion layers provided between a solid polymer electrolyte membrane and the separator, the separator having a gas flow passage and a collector portion contacting the gas diffusion layers. The separator has a water repellent conductive layer formed on a metal plate surface, containing an electrically conductive material containing graphite or an amorphous carbon material and a resin having a critical surface tension ( $\gamma_c$ ) of 30 dyn/cm or less to a water.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

18.10.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-216786  
(P2002-216786A)

(43) 公開日 平成14年8月2日(2002.8.2)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターマコード*(参考)
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	B 5 H 0 2 6
8/10		8/10	

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-14426(P2001-14426)

(22) 出願日 平成13年1月23日(2001.1.23)

(71) 出願人 000005108  
株式会社日立製作所  
東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(71) 出願人 000005083  
日立金属株式会社  
東京都港区芝浦一丁目2番1号

(72) 発明者 河野 一重  
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内

(74) 代理人 100074631  
弁理士 高田 幸彦 (外1名)

最終頁に続く

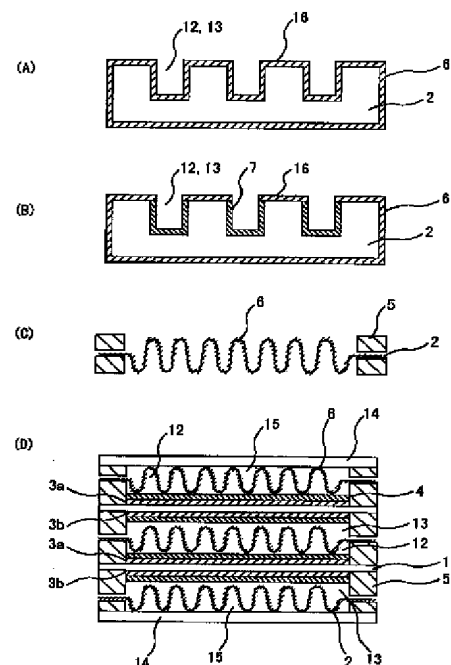
(54) 【発明の名称】 固体高分子型燃料電池

(57) 【要約】

【課題】 低コストの金属基板材料を主体とする導電性及び耐食性に優れたセパレータを用いた低環境負荷電源に実用可能な固体高分子型燃料電池を提供する。

【解決手段】 固体高分子電解質膜とセパレータの間に電極及びガス拡散層を備え、前記セパレータはガス流路と、前記ガス拡散層に接する集電部とを有する固体高分子型燃料電池において、前記セパレータは、金属基材表面に黒鉛又は非晶質炭素材料を含む電気導電材と水に対する臨界面張力 ( $\gamma_c$ ) が30dyn/cm以下の樹脂を含む撥水性導電層を形成している固体高分子型燃料電池。

図 1



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 固体高分子電解質膜とセパレータの間に電極及びガス拡散層を備え、前記セパレータはガス流路と、前記ガス拡散層に接する集電部とを有する固体高分子型燃料電池において、前記セパレータは、金属基材表面に黒鉛又は非晶質炭素材料を含む電気導電材と水に対する臨界面張力（ $\gamma_c$ ）が 30 dyn/cm 以下の樹脂を含む撥水性導電層を形成していることを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【請求項 2】 固体高分子電解質膜とセパレータと間に電極およびガス拡散層を備え、前記セパレータはガス流路と、前記ガス拡散層に接する集電部とを有する固体高分子型燃料電池において、前記セパレータは、ガス拡散層に接する集電部となる金属基材表面に黒鉛又は非晶質炭素材料を含む電気導電材と水に対する臨界面張力（ $\gamma_c$ ）が 30 dyn/cm 以下である樹脂を含む撥水性導電層を形成し、ガス拡散層に接しないガス流路部となる金属基材表面に水に対する臨界面張力（ $\gamma_c$ ）が 30 dyn/cm 以下である樹脂含む撥水性導電層を形成していることを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【請求項 3】 請求項 1 又は 2 において、前記撥水性導電層はポリテトラフルオロエチレン、ポリ弗化ビニル又はポリ弗化ビニリデンのいずれかを含むことを特徴とする固体高分子型燃料電池用。

【請求項 4】 請求項 1 又は 2 において、前記撥水性導電層中に含まれる前記電気導電材の総量は体積率で 40～90%であることを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【請求項 5】 請求項 1 又は 2 において、前記撥水性導電層の水に対する臨界面張力（ $\gamma_c$ ）が 17～30 dyn/cm 以下であることを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【請求項 6】 固体高分子固体電解質膜とセパレータの間に電極及びガス拡散層を備える固体高分子型燃料電池用セパレータにおいて、前記セパレータは金属基材の全表面又は集電部に、水に対する接触角が 90 度以上である撥水性導電層を有することを特徴とする固体高分子型燃料電池用セパレータ。

【請求項 7】 金属基材の全表面又は集電部に、水に対する接触角が 90 度以上である撥水性導電層を有する金属セパレータを用いることを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【請求項 8】 金属基材の全表面又は集電部に、水に対する臨界面張力（ $\gamma_c$ ）が 17～30 dyn/cm である撥水性導電層を有する金属セパレータを用いることを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【請求項 9】 固体高分子固体電解質膜とセパレータの間に電極及びガス拡散層を備える固体高分子型燃料電池において、前記セパレータは金属基材の全表面又は集電部に面積抵抗が  $2.0\text{ m}\Omega\text{ cm}^2$  以下で、且つ水に対する臨界面張力（ $\gamma_c$ ）が 30 dyn/cm 以下の撥水性導電層を有することを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、分散電源、電気自動車用電源に用いられる固体高分子型燃料電池及びそれに用いるセパレータに関する。

【0002】

【従来の技術】 固体高分子型燃料電池は作動温度が 100℃以下と低く、短時間で起動する。また、電池の作動に伴って発生する  $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_x$  等のガスがほとんど無く、騒音が少ない等の特徴がある。このため、低環境負荷の発電装置として小型分散電源、電気自動車搭載電源などへの応用が注目されている。

【0003】 固体高分子型燃料電池は、他の燃料電池と同様に固体高分子膜の燃料極側に水素等の燃料ガスを、空気極側に空気等の酸化性ガスを流す構造と成っている。

【0004】 以下に従来の固体高分子型燃料電池の基本構成を説明する。図 2 (A)、(B) に単位セルの断面及び構成を示す。高分子膜 1 はその両側に燃料極 3a 及び空気極 3b が配置され、それぞれガス拡散層 4 を介してセパレータ 2 により挟み込まれている。燃料極側のセパレータには燃料ガスの供給口 8 と燃料ガス排出口 10 が形成され、空気極側のセパレータ 2 には空気の供給口 9 と空気の排出口 11 がそれぞれ形成されている。

【0005】 セパレータ 2 には、それぞれのガスを導入するためのガス流路（12、13）及びガス拡散層 4 と接し電池の集電を行う集電部 16 が形成されている。単位セルの端面のガスリークを防止するためにガスシール材 5 を設置する。

【0006】 また、図 2 に表示しないが発電時に発熱が有るため、冷却水を循環させる冷却装置をセパレータ 2 間に介在させる場合もある。一般的に、燃料電池は図 2 (B) に示す単位セルを、電力量に応じて複数個積層するスタック構成で用いられる。

【0007】 上述したように、固体高分子型燃料電池は低環境負荷電源として期待されているが、発電コストが高いため実用化にいたっておらず、コストの低減が必須課題になっている。

【0008】 特に、固体高分子膜、セパレータ材料のコスト高が一因となっている。固体高分子型燃料電池のセパレータには、1) 導電性が良好である、2) 接触抵抗が低い、3) ガスの透過が無い、4) 耐食性が高い等の多くの特性を充たすことが求められる。現在、セパレータとして緻密化したグラファイト系材料を切削加工して用いているが、この材料はガスリークを防止するために緻密化する工程が必須となり、また材料がもろいため加工が難しく燃料電池の価格上昇の原因となっていた。

【0009】 固体高分子型燃料電池の空気極側は酸性度が  $\text{pH} 2 - 3$  の酸性雰囲気であって、作動温度は 80℃付近である。このため、オーステナイト系ステンレスな

どの耐食性金属でも数千時間の運転で腐食され、基板金属の接触抵抗が増加し電池の発電効率が低下する。

【0010】近年、セパレータの低コストを図る手段として、特開平8—180883号公報にはプレスやパンチング加工により金属板を用いる手法が開示されている。しかし金属板を用いる場合、金属の腐食により電池の集電抵抗が増加し電池の効率が低下する。この対策として、特開平11—144744号公報、特開平11—345618号公報には金属表面にカーボン系粒子を分散して導電性保護膜を形成したセパレータの開示がある。しかし、導電性保護膜を形成したセパレータは長期間（数千時間）の運転で導電性保護膜に存在するピンホールより基板金属の腐食が発生し、電池の性能低下を誘引する問題があった。

【0011】また、特開平11—162479号公報にはステンレス鋼に貴金属皮膜を形成して腐食発生による抵抗増加を抑制することの開示がある。しかし、高価な貴金属を用いるため、返ってコスト高となる。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の緻密化黒鉛セパレータに比較して低コストである金属基板材料を主体とする導電性及び耐食性が高いセパレータ及びそれを用いた低環境負荷電源に実用可能な固体高分子型燃料電池を提供する。

【0013】

【課題を解決するための手段】上記の課題を解決するために、種々の検討を行った結果、水に対する臨界面張力（ $\gamma_c$ ）が30dyn/cm以下である撥水性物質を黒鉛及び又は非晶質黒鉛からなる電子導電材と混合した撥水性導電膜を金属基板の表面に形成することにより、導電性及び耐食性が高い金属セパレータが得られることを見出した。本発明の要旨は以下のとおりである。

【0014】（1） 固体高分子電解質膜とセパレータの間に電極及びガス拡散層を備え、前記セパレータはガス流路と、前記ガス拡散層に接する集電部とを有する固体高分子型燃料電池において、前記セパレータは、金属基材表面に黒鉛又は非晶質炭素材料を含む電気導電材と水に対する臨界面張力（ $\gamma_c$ ）が30dyn/cm以下の樹脂を含む撥水性導電層を形成していることを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【0015】（2） 固体高分子電解質膜とセパレータと間に電極およびガス拡散層を備え、前記セパレータはガス流路と、前記ガス拡散層に接する集電部とを有する固体高分子型燃料電池において、前記セパレータは、ガス拡散層に接する集電部となる金属基材表面に黒鉛又は非晶質炭素材料を含む電気導電材と水に対する臨界面張力（ $\gamma_c$ ）が30dyn/cm以下である樹脂を含む撥水性導電層を形成し、ガス拡散層に接しないガス流路部となる金属基材表面に水に対する臨界面張力（ $\gamma_c$ ）が30dyn/cm以下である樹脂含む撥水性導電層を形成してい

ることを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【0016】前記の撥水性導電層はポリテトラフルオロエチレン、ポリ弗化ビニル又はポリ弗化ビニリデンのいずれかを含むことが好ましい。また、前記の撥水性導電層中に含まれる前記電気導電材の総量は体積率で40～90%であることが好ましい。

【0017】また、前記の撥水性導電層の水に対する臨界面張力（ $\gamma_c$ ）が17～30dyn/cm以下であることが好ましい。

【0018】（3） 固体高分子固体電解質膜とセパレータの間に電極及びガス拡散層を備える固体高分子型燃料電池用セパレータにおいて、前記セパレータは金属基材の全表面又は集電部に、水に対する接触角が90度以上である撥水性導電層を有することを特徴とする固体高分子型燃料電池用セパレータ。

【0019】（4） 金属基材の全表面又は集電部に、水に対する接触角が90度以上である撥水性導電層を有する金属セパレータを用いることを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【0020】（5） 金属基材の全表面又は集電部に、水に対する臨界面張力（ $\gamma_c$ ）が17～30dyn/cmである撥水性導電層を有する金属セパレータを用いることを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【0021】（6） 固体高分子固体電解質膜とセパレータの間に電極及びガス拡散層を備える固体高分子型燃料電池において、前記セパレータは金属基材の全表面又は集電部に面積抵抗が $20\text{m}\Omega\text{cm}^2$ 以下で、且つ水に対する臨界面張力（ $\gamma_c$ ）が30dyn/cm以下の撥水性導電層を有することを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【0022】

【発明の実施の形態】図1（A）—（C）に本発明のセパレータの断面図を示す。図2に示すように実際の固体高分子型燃料電池では、セパレータ2はその凸状の部分がガス拡散層4と接触し電池の集電部分16であり、凹状の部分は燃料ガス流路（12）又は空気流路（13）として機能する。高分子膜1の両側に、燃料極3a、空気極3b及びガス拡散層4をセパレータ2で挟み込む構造で用いられる。この際、燃料極3a、空気極3bは高分子膜1と一体化した形で用いても良い。

【0023】図1（A）及び（B）は平板にガス流路加工を施したセパレータに本発明の超撥水性樹脂層6を適用した例である。

【0024】本発明の実施形態は、図1（A）のセパレータ全面に撥水性導電（層）塗料6を塗布した構成である。また、図1（B）の電極に接する凸状部分にのみ撥水性導電性（層）塗料6を塗布し、燃料ガス流路（12）又は空気流路（13）である凹状部分は、導電性材料を添加しない撥水性樹脂材料7を塗布した構成である。

【0025】また、図1（C）は、波板形状の金属板に撥水性導電（層）塗料6を塗布した構成である。

【0026】また、図1(C)のセパレータを用い、図1(D)に示す構成の固体高分子型燃料電池を提供できる。まず、基板金属板をプレス加工等により波形に加工する。この後、撥水性導電性塗料6を金属基板に塗布・乾燥してセパレータ2を作成する。得られたセパレータ2の間に、ガス拡散層4及び電極触媒層(3a, 3b)を塗布した固体高分子膜1を設置して積層することにより、燃料ガス流路12と空気流路13が交互に配置され、2個の電池が直列で接続された形で単位セルを構成する。セルの端部はシール材5でガスのリークを防止する。導電性塗料6は予め金属基板に塗布・乾燥した後、加工する手順で製造できる。

【0027】本発明のセパレータ2を用いることにより、図1(D)に示す単位セル(セル2直列)毎に端板14とセパレータ2間に冷却水路15を設けることが可能となり、電池温度の均一性、電池温度の異常上昇を防止できる。

【0028】また、波板形状でなく、プレス等によりエンボス状の凹凸加工を施した金属板を用いて、図1(D)と同様の構成で固体高分子型燃料電池を製造できる。

【0029】本発明において電気導電材料は黒鉛又は非晶質炭素材料を用いる。このことにより、通常電気導電材料として用いるNi粉末やAg粉末と異なり、強酸雰囲気でも腐食による抵抗の増加を抑えることができる。

【0030】また、基板金属の表面にアクリル樹脂、ポリオレフィン樹脂等の導電性塗料を用いた場合は、塗膜層内に存在するピンホールを通じて酸性度の高い水分が進入し基板金属が腐食する。

【0031】本発明の撥水性導電塗料を用いた場合、セパレータに塗布した導電性膜内にピンホールが存在しても導電性膜の撥水効果により、酸性度の高い水分が基板金属の表面まで浸透することが抑制され、腐食の発生が防止される。

【0032】このように、金属基板表面に撥水性導電層を形成したセパレータを固体高分子型燃料電池に用いることにより、固体高分子膜及びガス拡散層の材質・形状に依存することなく腐食が抑制される。この場合、撥水性導電層を形成した金属セパレータは $2.0\text{ m}\Omega\text{ cm}^2$ 以下の面積抵抗を示すことが望ましい。面積抵抗が $2.0\text{ m}\Omega\text{ cm}^2$ を越えると、発電時に発熱量が多くなり固体高分子型燃料電池の発電効率を低下させる。

【0033】以下に本発明を実施例を用いて具体的に説明する。なお、本発明は実施例により限定されない。

【0034】〔実施例1〕水に対する臨界面張力( $\gamma_c$ )の異なる、ポリテトラフルオロエチレン、ポリ弗化ビニル、ポリ弗化ビニリデン、ポリビニルブチラル、ポリビニルアルコール及びポリスチレン樹脂を用いて、これに炭素系電気導電材料を加えて塗布膜中の電気導電材料(以下、導電材という)が92体積%となるように

配合し導電性塗料を調整した。この導電性塗料を塗布した金属セパレータを用いた固体高分子型燃料電池を作成して、その発電効率を評価した。

【0035】上記の導電性塗料の調整方法を以下に示す。ポリテトラフルオロエチレンを用いる場合は所定量の炭素系粉末をポリテトラフルオロエチレンのコロイド溶液(例えばダイキン工業株式会社製:ND-2)とボールミルを用いて5時間混合した。

【0036】また、ポリ弗化ビニル、ポリ弗化ビニリデンを用いる場合はN-メチルピロリドンに、ポリスチレンを用いる場合はテトラヒドロフランに、ポリビニルアルコールを用いる場合はエチルアルコールに、ポリビニルブチラルを用いる場合はブチルアルコールにそれぞれ樹脂成分を溶解させる。次いでこの溶液に所定量の炭素系粉末を添加してボールミルを用いて5時間混合した。

【0037】図1(A)及び1(B)に本実施例で用いたセパレータの形状、構造を示した。図3は図1(A)のセパレータの製造方法(工程)を示す。

【0038】まず、流路加工が終了した金属セパレータ2の表面酸化物をブラスト加工で除去した。その後、この金属セパレータの表面全体に前述の導電塗料をスプレーガン17を用いて塗布した。次いで、乾燥・熱処理(焼成)工程を経て固体高分子型燃料電池のセパレータを得る。

【0039】この際の乾燥時間及び焼成温度条件は導電塗料用樹脂の種類によって異なる。ポリテトラフルオロエチレンを用いる場合は $80^\circ\text{C}$ の赤外線乾燥炉中で1時間加熱後、 $380^\circ\text{C}$ に温度を上げて1時間加熱して塗布膜を形成した。ポリ弗化ビニル、ポリ弗化ビニリデンを用いる場合は真空炉中で $120^\circ\text{C}$ まで加熱し、3時間保持して塗布膜を形成した。ポリスチレンを用いる場合は大気中で3時間乾燥し、 $80^\circ\text{C}$ で1時間保持して塗布膜を形成した。ポリビニルアルコールを用いる場合は大気中で1時間乾燥し、 $90^\circ\text{C}$ で1時間保持して塗布膜を形成した。ポリビニルブチラルを用いる場合は大気中で1時間乾燥し、 $120^\circ\text{C}$ で1時間保持して塗布膜を形成した。

【0040】前記で得られたセパレータの全面に塗布膜を形成した場合、固体高分子型燃料電池を長時間運転した際に電解質膜の端部よりクリープしてきた水による腐食が抑制され電池の接触抵抗の増加が抑制される。

【0041】また、塗布方法はスプレー法に限定されるものではなくディップコート法など公知の方法を適宜用いることができる。また、図1(C)に示すセパレータも同様の手法で調製できる。

【0042】図4に図1(B)に示したセパレータの製造方法(工程)を示す。まず、流路加工が終了した金属セパレータ2の表面酸化物をブラスト加工で除去した。その後、撥水性樹脂をスプレーガン17を用いて、金属

セパレータの表面に塗布した。次いで、塗膜を乾燥した後、集電部16に塗布された塗膜を切削又は研磨により除去した。その後、ガス流路部分をシール材で封止して、導電塗料（前述の手法で調整）をスプレーガンを用いて塗布した。その後、乾燥・熱処理工程を経て、固体高分子型燃料電池のセパレータを得た。

【0043】この際の乾燥時間及び焼成温度条件は導電塗料用樹脂の種類によって異なる。

【0044】ポリテトラフルオロエチレンを用いる場合は80℃の赤外線乾燥炉中で1時間加熱後、380℃で1時間加熱して塗布膜を形成した。ポリ弗化ビニル、ポリ弗化ビニリデンを用いる場合は真空炉中で120℃まで加熱し、3時間保持して塗布膜を形成した。ポリスチレンを用いる場合は大気中で3時間乾燥し、80℃で1時間保持して塗布膜を形成した。ポリビニールアルコールを用いる場合は大気中で1時間乾燥し、90℃で1時間保持して塗布膜を形成した。ポリビニルブチラルを用いる場合は大気中で1時間乾燥し、120℃で1時間保持して塗布膜を形成した。

【0045】また、導電塗料の塗布方法はスプレー法に限らずロールコート法、スクリーン印刷法等の公知の方法を適宜用いることができる。

【0046】発電効率の標準とした固体高分子型燃料電池のセパレータは炭素板を機械加工して用いた。本実施例の炭素系導電材料は2000℃で焼成した平均粒径3μmの黒鉛粒子を用い、基板金属は表面酸化物をブラスト加工で除去した炭素鋼（SS400）を用いた。

【0047】本実施例の固体高分子型燃料電池の形状は作動面積100cm<sup>2</sup>、発電の条件は電流密度0.3A/cm<sup>2</sup>、運転温度80℃とした。その際の燃料（水素）及び空気の利用率は、それぞれ0.7、0.4とした。

【0048】発電効率の評価は、上記の条件で発電した標準の固体高分子型燃料電池の定格電流密度に到達時の発電効率を100とし、実施例のセパレータを用いた固体高分子型燃料電池の定格電流密度に到達時の発電効率を相対比較した。図5に試験結果を示す。その結果、水に対する臨界表面張力が30dyn/cm以下、更に好ましくは17～30dyn/cmである樹脂を用いた導電塗料（撥水性導電膜）を金属セパレータ表面に形成した固体高分子型燃料電池で高い相対発電効率を得られた。

【0049】〔実施例2〕水に対する臨界表面張力が30dyn/cm以下である樹脂を用いた導電塗料（撥水性導電膜）を金属セパレータ表面に形成した固体高分子型燃料電池の寿命を評価した。この電池の寿命は定格電流密度（0.3A/cm<sup>2</sup>）到達時の発電効率から20%効率が低下した時点で評価した。

【0050】本実施例の電気導電材料には2000℃で焼成した平均粒径3μmである黒鉛粒子を用いた。樹脂には臨界表面張力が30dyn/cm以下であるポリテトラフルオロエチレン、ポリ弗化ビニル、ポリ弗化ビニリデン、ポリビニルブチラルを用いた。樹脂と黒鉛粒子との混合割合は体積比で8/92とした。固体高分子型燃料電池の作動面積は100cm<sup>2</sup>、発電の条件は電流密度0.3A/cm<sup>2</sup>、運転温度80℃とした。その際の燃料（水素）及び空気の利用率はそれぞれ0.7、0.4とした。

【0051】その結果、樹脂にポリテトラフルオロエチレン、ポリ弗化ビニル、ポリ弗化ビニリデンを用いた場合、電池寿命が5000hを超えることが確認された。それに対して、ポリビニルブチラルを用いた場合、電池寿命が約3000hであった。

【0052】〔実施例3〕実施例1と同じ方法で調整した塗料を用いて塗布膜の水に対する接触角を測定した。接触角の測定は基板に平らな炭素鋼（SS400）板を用いた。電池の寿命評価は、SS400製の金属セパレータに、接触角評価と同じ塗料を塗付したものを用いて、初期の発電効率より20%効率が低下した時点とし、5000h時間を超えるたものを「○」、5000h以下は「×」と評価した。

【0053】本実施例の電気導電材料には2000℃で焼成した平均粒径3μmである黒鉛粒子を用いた。樹脂と黒鉛粒子との混合割合は、体積比で5/95とした。固体高分子型燃料電池の作動面積は100cm<sup>2</sup>。発電の条件は、電流密度0.3A/cm<sup>2</sup>、運転温度80℃とした。その際の燃料（水素）及び空気の利用率は、それぞれ0.7、0.4とした。この際、セパレータの形状は図1（A）及び1（B）に示す構造とした。

【0054】表1に評価結果を示す。

【0055】

【表1】

表 1

樹脂種類	接触角	寿命評価
ポリビニールアルコール	65	×
ポリスチレン	72	×
ポリフッ化ビニル	90	○
ポリフッ化ビニリデン	110	○
ポリテトラフルオロエチレン	140	○

【0056】表1より、水との接触角が90℃以上である撥水性導電膜を形成した金属セパレータを用いた場合、長寿命である固体高分子型燃料電池を提供できることが確認された。また、寿命特性は、図1(A)及び1(B)の構造いずれにおいても同じであった。

【0057】〔実施例4〕電気導電性材料として平均粒径3μmの黒鉛(a)及び平均粒径6μmの非晶質炭素(b)を用い調整した、撥水性導電膜を形成した金属セパレータを用いた固体高分子型燃料電池の寿命を評価した。

【0058】本実施例のバインダーは、臨界面張力が25dyn/cmであるポリ弗化ビニリデンを用い、実施例1に示す方法で塗料及び塗布膜を形成した。金属セパレータ基板は表面酸化物をブラスト加工で除去した炭素鋼(SS400)を用いた。樹脂と電気導電性材料との混合割合は、体積比で20/80とした。セパレータの形状は図1(A)及び1(B)に示す構造とした。固体高分子型燃料電池の寿命は、初期の発電効率より20%効率が低下した時点とした。

【0059】比較例として、金属基板であるSS400(c)、電気導電性材料に炭素繊維(d)、Ni粉末(e)、Cr粉末(f)、Ag粉末(g)を用い、バインダーは(a)、(b)と同じく

ポリ弗化ビニリデンを用い、実施例1に示す方法で塗料及び塗布膜を形成した。固体高分子型燃料電池の作動面積は100cm<sup>2</sup>、発電の条件は電流密度0.3A/cm<sup>2</sup>、運転温度80℃とした。燃料(水素)及び空気の利用率はそれぞれ0.7、0.4とした。

【0060】図6に試験結果を示す。電気導電性物質に黒鉛粉末(a)、非晶質黒鉛(b)を用いた撥水性塗料を塗布することにより、積算5000hを超える寿命を達成できることが確認された。

【0061】〔実施例5〕撥水性樹脂と電子導電材の混

合割合を変化させ、塗布した金属セパレータを用いた電池の発電効率の相対比較を行った。バインダーとしては、テトラフルオロエチレン、ポリ弗化ビニリデン、ポリ弗化ビニル及びポリビニルブチラルを用い、導電材には2000℃で焼成した平均粒径が3μmの黒鉛粒子を用いた。また、金属基板には表面酸化物をブラスト加工で除去した炭素鋼(SS400)を用いた。

【0062】撥水性導電塗料の調整法は、実施例1と同様の手法で行い、樹脂と導電材料との混合割合は、体積比で5/95～80/20の間で変化させた。この際のセパレータの形状は図1(A)及び1(B)に示す構造とした。固体高分子型燃料電池の相対効率の基準は、黒鉛板を切削加工して製造したセパレータの初期発電効率とし、これを100とした。固体高分子型燃料電池の作動面積は100cm<sup>2</sup>とした。発電の条件は電流密度0.3A/cm<sup>2</sup>、運転温度80℃とした。燃料(水素)及び空気の利用率は、それぞれ0.7、0.4とした。

【0063】また、基板と塗膜の密着性も重要であり合わせて評価した。密着性評価の手段は、塗装面に10×20mmのセロハンテープを貼付け強制的に剥離させ、剥離前後のセロハンテープの重量増加が5%未満を[○]、5%以上のものを[×]とした。

【0064】図7に固体高分子型燃料電池の相対効率の評価結果を、表2に膜の密着性の評価結果をそれぞれ示す。

【0065】樹脂/導電材の体積比が10/90～60/40の間である場合、発電効率が高く、基板との密着強度も優れた金属セパレータ用の撥水性導電塗膜が得られることが確認された。

【0066】

【表2】



表 2

塗膜中の導電材 の 体積割合	密着性評価結果			
	使用樹脂種			
	テトラフルオロエチレン	ポリ弗化ビニリ デン	ポリビニルフチー ル	ポリ弗化ビニル
20	○	○	○	○
30	○	○	○	○
40	○	○	○	○
50	○	○	○	○
60	○	○	○	○
70	○	○	○	○
80	○	○	○	○
90	○	○	○	○
95	×	×	×	×

【0067】〔実施例6〕撥水性導電塗料を塗布した金属セパレーターの耐硫酸性比較を行った。撥水性導電塗料のバインダーとしては、ポリ弗化ビニルを用い、導電材には2000℃で焼成した平均粒径が3 $\mu$ mの黒鉛粒子及び平均粒径が6 $\mu$ mの非晶質黒鉛をそれぞれ用いた。また、セパレータの母材となる金属基板には、表面酸化物をブラスト加工で除去した炭素鋼(SS400)を用いた。

【0068】撥水性導電塗料の調整法は、実施例1と同様の手法で行い、樹脂と導電材料との混合割合は、体積比で7/93とした。この際塗布膜の水との接触角は90℃であった。

【0069】比較例としては、バインダーにポリビニルアルコール樹脂を使用し、2000℃で焼成した平均粒径が3 $\mu$ mの黒鉛粒子を使用している炭素系導電性塗料を用い、金属基板には表面酸化物をブラスト加工で除去した炭素鋼(SS400)を同じく用いた。この際塗布膜の水との接触角は65度であった。耐硫酸性の試験は、JIS G0597に記載されている手法に準じ、硫酸の濃度は0.05Mとした。図8に、それぞれの塗料を塗布した金属基板の、耐硫酸特性の評価結果を示す。本発明の撥水性導電塗料を用いた場合、硫酸に対する腐食が抑制されていることが確認された。

【0070】〔実施例7〕面抵抗の異なる撥水性導電膜を形成した金属セパレータの発電効率を比較した。撥水性導電塗料のバインダーはポリ弗化ビニリデン( $\gamma$ c=25dyn/cm)を用い、導電材は2000℃で焼成した平均粒径が3 $\mu$ mの黒鉛粒子及び平均粒径が6 $\mu$ mの非晶質黒鉛をそれぞれ用いた。また、セパレータの金属基板は表面酸化物をブラスト加工で除去した炭素鋼(SS400)を用いた。このセパレータの形状は図1(A)及び(B)に示す構造とした。

【0071】撥水性導電塗料の調整法は、実施例1と同様の手法で行い、面抵抗は樹脂と導電材料との混合割合を変えて変化した。面抵抗は電流端子にAg板を用い、電圧計測端子にAu線を用い、交流(1kHz)4端

子法で測定した。電池の相対効率の基準は、黒鉛板を切削加工して製造したセパレータの初期発電効率とし、これを100とした。固体高分子型燃料電池の作動面積は100cm<sup>2</sup>とした。発電の条件は電流密度0.3A/cm<sup>2</sup>、運転温度80℃とした。燃料(水素)及び空気の利用率は、それぞれ0.7, 0.4とした。

【0072】図9に固体高分子型燃料電池の発電効率評価結果を示す。セパレータの面抵抗が20m $\Omega$ cm<sup>2</sup>以下であると、固体高分子型燃料電池の発電効率が高いことが確認された。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】(A)本発明のセパレータの断面模式図である。(B)本発明の別のセパレータの断面模式図である。(C)本発明の又別のセパレータの断面模式図である。(D)本発明のセパレータを用いた単位セルの断面模式図である。

【図2】(A)固体高分子燃料電池の断面を示す模式図である。(B)固体高分子燃料電池の構成を示す模式図である。

【図3】本発明のセパレータ材料の製造手法を示す。

【図4】本発明のセパレータ材料の製造手法を示す。

【図5】本発明のセパレータ材料の相対効率評価を示す。

【図6】本発明のセパレータを用いた電池の寿命評価を示す。

【図7】本発明のセパレータ材料の相対効率評価を示す。

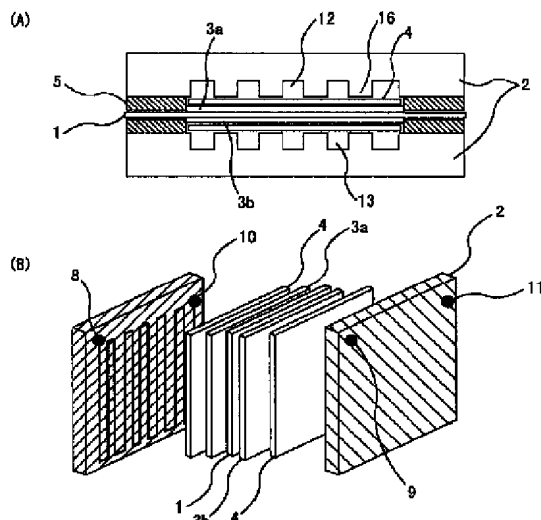
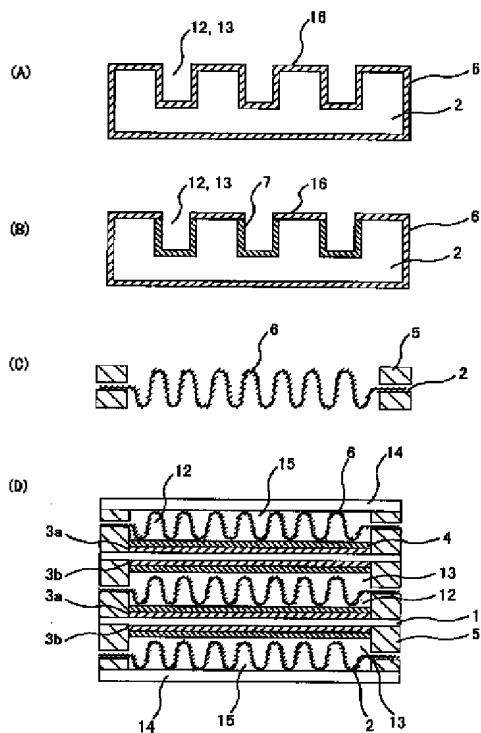
【図8】本発明のセパレータ材料の耐硫酸性を示す。

【図9】本発明のセパレータ材料の相対効率評価を示す。

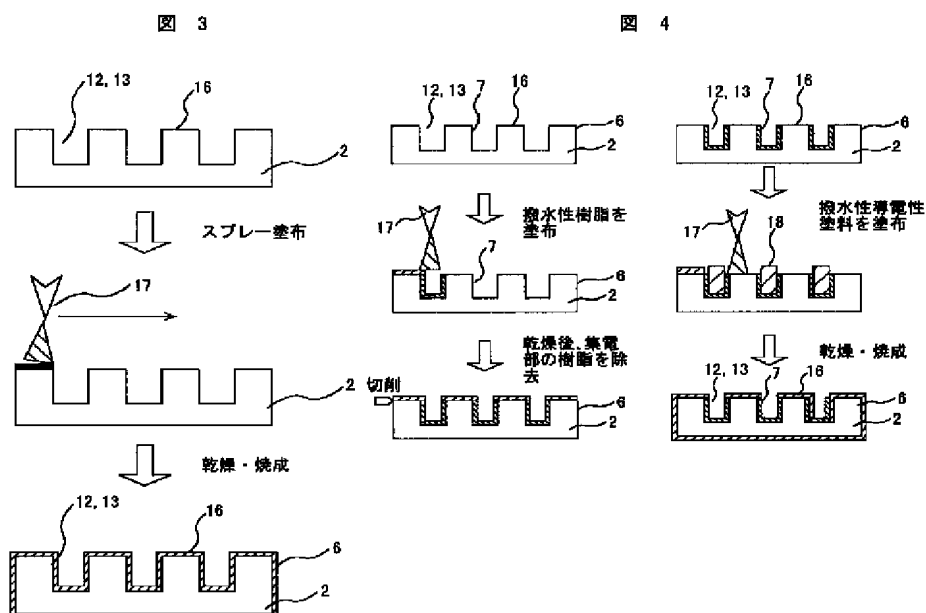
#### 【符号の説明】

1…固体高分子電解質膜、2…セパレータ、3a…燃料極、3b…空気極、4…ガス拡散層、5…ガスシール材、6…撥水性導電層、7…撥水性樹脂層、8…燃料ガス入口、9…空気入口、10…燃料ガス出口、11…空気出口、12…燃料ガス流路、13…空気流路、14…端板、15…冷却水流路、16…集電部、17…スプレー

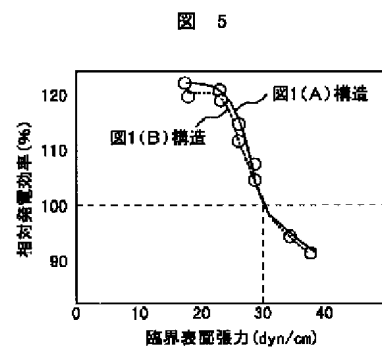
图 2



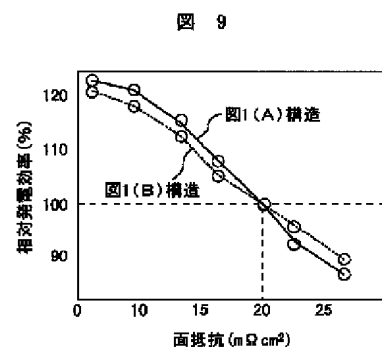
【図 4】



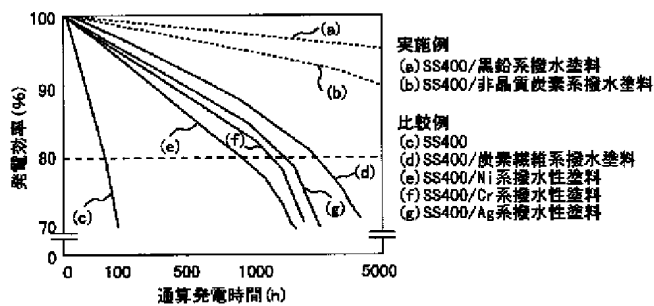
【図 5】



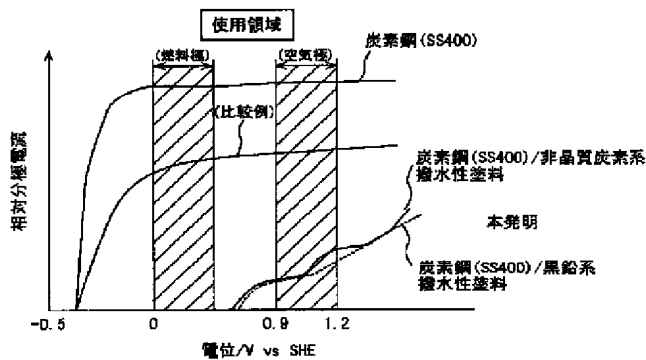
【図 9】



【图 6】

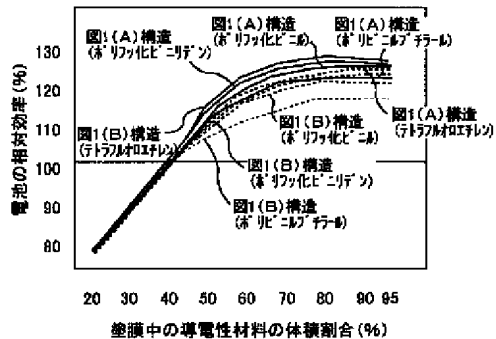


【図 8】



【图 7】

7



フロントページの続き

(72)発明者 加茂 友一  
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 山内 博史  
茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株  
式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 吉川 正則  
茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株  
式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 斉藤 幸雄  
茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株  
式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者 上原 利弘  
島根県安来市安来町2107番地2 日立金属  
株式会社冶金研究所内

(72) 発明者 千葉 芳孝  
東京都港区芝浦一丁目2番1号 日立金属  
株式会社技術本部内

Fターム(参考) 5H026 AA06 CC03 CC10 CX04 EE02  
EE05 EE06 EE19 HH00 HH05  
HH06